

二氧化硫强制动态氧化过程的模型化(I) 钒催化剂固定床的轴向传热特性*

吴慧雄 张树增 李成岳 傅举孚

(北京化工大学化工系, 北京 100029)

摘 要 利用热响应技术对装填 S101 型钒催化剂的固定床轴向传热特性进行了实验研究。实验范围是: 床层初始温度从室温至约 500℃, $Re = 30 \sim 660$, 大体上覆盖了工业反应器的操作条件。结果表明, 在床层温度小于 200℃ 的低温下, 前人已提出的计算 α_m 和 Nu 数的公式仍然适用, 但在更高的温度下, 轴向有效导热系数的数值比前人的预测要大。

关键词 固定床 轴向传热 动态响应

1 引言

对于流向变换强制周期操作的二氧化硫氧化反应器, 热波的形成及其在催化剂床层轴向的缓慢传播, 是涉及这类动态操作基本原理的最重要的性能; 因此, 深入了解催化剂床层的轴向传热特性, 掌握其规律, 对能否成功地运用模型化方法来设计反应器、预测反应器的操作性能至关重要。然而众所周知, 对于在定态下操作的固定床催化反应器, 模拟计算已经证明, 除非 $L/d_p \leq 100$, 通常都不必考虑轴向传热的影响^[1], 因此与径向传热相比较, 前人对固定床轴向传热特性的研究要少得多。况且, 文献报道的实验条件无论在床层初始温度、填料形状、物性和粒径分布等诸方面均与二氧化硫氧化反应器有较大的差别^[2~8]。在这种条件下, 以二氧化硫氧化反应所用的钒催化剂为填料, 在工业反应器的操作条件覆盖域内进行轴向传热参数的实验测定和规律性的考察, 仍然是十分必要的。

2 理论分析

2.1 热响应技术

在定态操作的固定床的上游(截面 I)输入 1 个温度信号, 同时接收下游某处(截面 II)输出的热响应, 输入、输出信号的差别无疑包含了两截面间的动态传热特性的信息。根据需要设计必要的热响应实验, 通过输入、输出信号的对照检出关于过程特性的信息并估计出传热参数数值, 构成了热响应技术的核心。为了使热信号的输入更加方便, 也便于进行必要的数学处理, 通常用温度脉冲或温度周期函数作为输入信号。

2.2 固定床轴向传热的动态模型

实际上, 固定床传热是包含了传导、对流和辐射 3 种传热机理和众多子过程的非常复杂

1994-07-15收到初稿, 1995-02-23收到修改稿。

联系人: 李成岳。第一作者: 吴慧雄, 男, 29岁, 博士, 讲师。

* 陈洪达及张伟、王世海参加了实验工作。

的过程,几乎不可能也无必要建立其详尽的机理模型,通常都是在一系列的假设下,得到简化的传热模型,然后用模型的解去拟合实验数据,确定具有等价意义的模型参数,作为固定床实际传热特性的近似描述。

固定床轴向传热模型有定态与非定态之分和拟均相与非均相之别。鉴于所关心的流向变换周期操作和实验采用的热响应技术涉及到的都是非定态传热,并考虑到固定床反应器的非定态模拟一般都应当采用非均相模型,本小节仅就固定床非定态传热研究常用的一种非均相模型,即混合扩散-中心对称模型^[3]进行简要说明。假定流体在固定床内的流型是有混合扩散的平推流,填料内部温度分布为径向对称。前一假设非常接近实际,完全可以接受;后一假设在有轴向传热时显然与事实不符,其所导致的误差将用修改热混合扩散项的办法来弥补^[9],据此可导出流、固两相非定态热平衡方程

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = \alpha_{gx} \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} - u \frac{\partial T_g}{\partial z} - \frac{k_s a_v}{\epsilon c_{p,g} \rho_g} \left(\frac{\partial T_g}{\partial r} \right)_R \quad (1)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{k_s}{c_{p,s} \rho_s} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) \quad (2)$$

在 r 方向的边界条件分别为

$$r = 0, \quad \frac{\partial T_s}{\partial r} = 0 \quad (\text{径向对称条件})$$

$$r = R, \quad k_s \left(\frac{\partial T_s}{\partial r} \right) = h_v (T_g - T_s)$$

z 方向的边界条件和初始条件取决于热响应实验的信号测量方法和模型参数估计算法,将在下一小节说明。

2.3 模型参数的估计

用热响应技术估计上述模型内传热参数的方法,主要有矩量法、传递函数拟合法、傅里叶分析法和时域拟合法。本文采用公认精度较高的时域拟合法。

对脉冲式输入,若以均匀的初始定态床温为温度基线,则式(1)、式(2)在 z 方向的边界条件和初值条件可取为

$$z = 0, \quad T_g = T_g^1(t)$$

$$z = \infty, \quad T_g = 0$$

$$t = 0, \quad T_g = T_s = 0$$

从 r 方向、 z 方向的边界条件和初始条件求解式(1)、式(2)以得到 $T_{g,cal}^1(t)$ 的方法如下:

根据按模型计算的传递函数 $F(s)$ 的定义,有

$$F(s) = \frac{\int_0^\infty T_{g,cal}^1(t) \exp(-st) dt}{\int_0^\infty T_{g,exp}^1(t) \exp(-st) dt} \quad (3)$$

其中 $T_{g,exp}^1(t)$ 、 $T_{g,cal}^1(t)$ 分别是输入温度信号的实测值和输出温度信号的模型计算值, $F(s)$ 为传递函数。按照两函数的卷积定理,从式(3)应有

$$\begin{aligned} \int_0^\infty T_{g,cal}^1(t) \exp(-st) dt &= \left[\int_0^\infty T_{g,exp}^1(t) \exp(-st) dt \right] F(s) \\ &= \mathcal{L} \left\{ \int_0^t T_{g,exp}^1(\tau) [\mathcal{L}^{-1} F(t - \tau)] d\tau \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

所以取拉普拉斯逆变换, 应当有

$$T_{g,cal}^1(t) = \int_0^t T_{g,exp}^1(\tau) [\mathcal{L}^{-1}F(t-\tau)] d\tau \quad (5)$$

将 $\mathcal{L}^{-1}F(t)$ 展开成周期为 2ζ 的傅里叶级数, 有

$$\mathcal{L}^{-1}F(t) = \frac{1}{2\zeta} + \frac{1}{\zeta} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\operatorname{Re} \cos \frac{n\pi t}{\zeta} - \operatorname{Im} \sin \frac{n\pi t}{\zeta} \right) \quad (6)$$

式中 2ζ 应大于信号完全消失所需的时间, 若将传递函数写成复变函数形式, 有

$$F(i\omega) = \operatorname{Re} + i\operatorname{Im} \quad (7)$$

式中 $\omega = \frac{n\pi}{\zeta}$ 为频率, Re 和 Im 分别为实部与虚部, 并有

$$\operatorname{Re} = \left\{ \exp \left[\left(\frac{u}{2\alpha_{ax}} - \theta\eta \right) L \right] \cos(\theta L) \right\}_{\omega=n\pi/\zeta} \quad (8)$$

$$\operatorname{Im} = - \left\{ \exp \left[\left(\frac{u}{2\alpha_{ax}} - \theta\eta \right) L \right] \sin(\theta L) \right\}_{\omega=n\pi/\zeta} \quad (9)$$

式中 θ, η 按文献[9]给出的公式计算. 将式(6)更换自变量 $(t-\tau)$ 后代入式(5), 得到

$$T_{g,cal}^1(t) = \frac{1}{2\zeta} \int_0^t T_{g,exp}^1(\tau) d\tau + \frac{1}{\zeta} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\operatorname{Re} \int_0^t T_{g,exp}^1(\tau) \cos \frac{n\pi}{\zeta} (t-\tau) d\tau + \operatorname{Im} \int_0^t T_{g,exp}^1(\tau) \sin \frac{n\pi}{\zeta} (t-\tau) d\tau \right] \quad (10)$$

在求出 $T_{g,cal}^1(t)$ 之后, 即可用以拟合实验响应曲线 $T_{g,exp}^1(t)$, 确定被估计的模型参数. 为此定义 $T_{g,cal}^1(t)$ 与 $T_{g,exp}^1(t)$ 的均方根误差为目标函数 δ , 即

$$\delta = \sqrt{\frac{\int_0^{2\zeta} [T_{g,exp}^1(t) - T_{g,cal}^1(t)]^2 dt}{\int_0^{2\zeta} [T_{g,exp}^1(t)]^2 dt}} = f(\alpha_{ax}, h_p, k_s) \quad (11)$$

从参数估计得到的 α_{ax} , 按 $\alpha_{ax} = \frac{k_{c,ax}}{\varepsilon C_{p,g} \rho_g}$, 即可算出轴向有效导热系数 $k_{c,ax}$.

3 实验

3.1 实验流程与装置

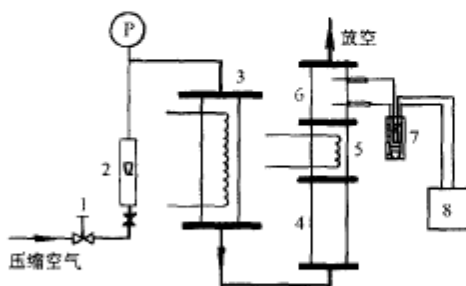


图 1 实验流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

1—自力式调压阀; 2—转子流量计; 3—预热器; 4—稳定段;
5—加热段; 6—实验段; 7—冰瓶; 8—双笔记录仪

实验流程如图 1 所示. 来自压缩机的空气, 经自力式调压阀、转子流量计进入自动控温的电热预热器, 达到给定温度的恒温空气由此流入实验固定床底部, 尾气由顶部排出室外. 实验固定床由 $\Phi 57\text{mm} \times 3.5\text{mm}$ 的不锈钢管制成, 分为三段, 段间用法兰连接, 上段为测量段, 中段为热脉冲源, 下段使气流稳定和均布. 整个实验固定床用厚度超过 100 mm 的高效绝热材料保温, 以确保径向绝热, 法兰间用厚度 20 mm 以上的石棉板作为隔热垫片, 以减小管壁轴向传热对实验结果的影响. 热脉冲源由缠绕在十字形云母板

骨架上的大功率电热丝构成。在测量段内间距为 49mm 的 I、II 2 个测量截面上,从径向插入 $\Phi 0.5\text{mm}$ 铠装热电偶,其热电信号输入双笔记录仪,跟踪记录 $T_{g,\text{exp}}^I(t)$ 、 $T_{g,\text{exp}}^{II}(t)$ 。

3.2 实验材料与物性

上、下段均装填 S101 型钒催化剂。边装填边使床体振动,使催化剂颗粒装填得均匀结实。S101 型钒催化剂床层的几何特性数据如下:颗粒为圆柱形,直径 5 mm、长度 5~15 mm,床层空隙率 $\epsilon=0.50$,按上述数据算得平均等体积当量球粒直径 7.2 mm,比表面积 $500\text{m}^2/\text{m}^3$,催化剂比热数据由生产厂提供,颗粒导热系数近似按载体硅藻土考虑,由《传热手册》查出。

3.3 实验条件和步骤

流量(标准状态下)变化范围为 $1\sim 10\text{m}^3/\text{h}$,床层初温可设定在室温至 500°C 间任一给定值。

将压缩空气引入系统中,设定床层初温并相应地调整空气预热器的控温装置,待床层内 2 个测点温度相等并且不随时间变化后,向热脉冲源的电热丝输入短时电压,提供热脉冲信号,同时开启双笔记录仪,跟踪记录 I、II 两截面的温度变化。对不同的空气流量和床层初温,重复上述手续,完成整个热响应实验。

3.4 实验结果

热响应实验的典型结果如图 2 所示。通过实验,得到了几十套类似的曲线。除了在床层初温很高时,由于脉冲源功率不够致使输入和响应信号的峰形较平坦之外,曲线的峰形均较尖锐,拖尾不长,数据处理是不困难的。

将所有热响应实验曲线作归一化预处理,典型结果如图 3。

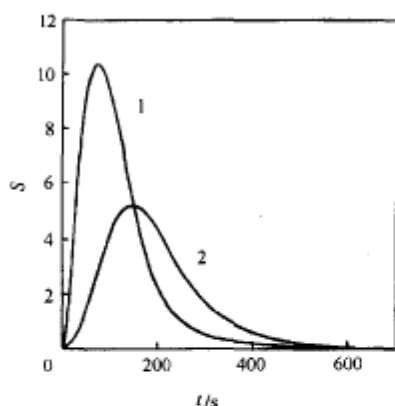


图 2 热响应曲线

Fig. 2 Temperature response curves
($T_0=30^\circ\text{C}$, $Re=122$, $k_s=0.20\text{J}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{K})$)
1—输入响应曲线;2—输出响应曲线

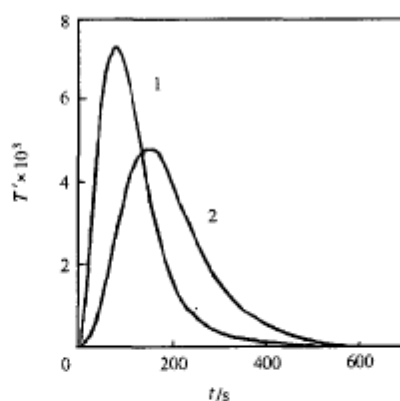


图 3 归一化热响应曲线

Fig. 3 Normalized response curves of temperature
($T_0=30^\circ\text{C}$, $Re=122$, $k_s=0.20\text{J}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{K})$)
1—输入响应曲线;2—输出响应曲线

4 结果及讨论

4.1 参数估计

按照第 2.3 节的方法,编制了估计传热参数的计算机程序。所有数据处理运算都是在 IBM-486 兼容机上完成的。参数估计的部分结果如附表所示。

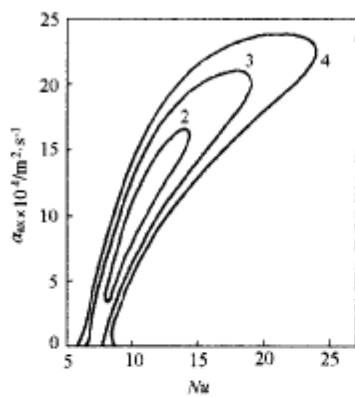
4.2 α_{ax} 和 h_p 的估计值和置信区间

图 4 (a) 表示当 $k_s=0.20\text{J}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{K})$ 时, 估计参数 α_{ax} 和 h_p (以 Nu 数的形式出现) 的目标函数 δ 的等值线. 通常, $\delta\leq 0.03$ 时, $T_{g,\text{cal}}^i(t)$ 与 $T_{g,\text{exp}}^i(t)$ 已拟合得很好. 但是, 从图 4 (a) 可以看出, 等值线围出一个几乎垂直的、类似机翼剖面的扁平区域, 这意味着, 相对而言, Nu 数 (因而 h_p) 更易估计准确而 α_{ax} 则是非常不灵敏的参数. 对不同 Re 数据所做的类似计算证明, 随着 Re 的增大, 等值线围成的区域变厚并逐渐向横坐标倾斜. 如图 4(b) 所示. 也就是说, 在较宽广的 Re 数变化范围内, 都很难得到 α_{ax} 和 h_p 的准确数值, 它们的估计值均有一个相当宽的置信区间.

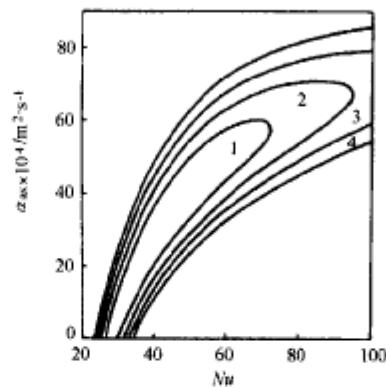
参数估计的部分结果

Parts of results for parameter estimation

序号	T_0/C	Re	$\alpha_{ax}\times 10^3/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Nu	δ	序号	T_0/C	Re	$\alpha_{ax}\times 10^3/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Nu	δ
1	30	57.3	0.3~1.68	7.7~14.1	0.035	10	93	567	>0	>65.0	0.030
2	30	122	0~5.9	26.2~71.0	0.030	11	135	54.5	0~3.10	8.0~20.4	0.030
3	30	238	0~12.1	22.0~54.5	0.030	12	142	114	0~11.8	8.6~31.0	0.030
4	30	426	0~17.8	42.5	0.030	13	144	238	>0	>12.8	0.030
5	30	660	>0	68.4	0.030	14	145	359	>5.0	>15.0	0.030
6	90	71.3	1.63~4.87	9.0~23.5	0.030	15	188	96.5	0~6.1	16.1~53.3	0.030
7	91	134	0~4.68	14.8~29.6	0.030	16	192	186	>0	>32.6	0.030
8	93	260	>0	>19.8	0.030	17	195	295	>0	>39.8	0.030
9	94	398	>0	>34.8	0.030						



(a) $Re=57.3$



(b) $Re=122$

图 4 估计 α_{ax} 和 h_p 的目标函数等值线

Fig. 4 Contours of objective function for estimating the parameters α_{ax} and h_p

$[T_0=30^\circ\text{C}, k_s=0.20\text{J}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{K})]$

$\delta: 1-0.030; 2-0.035; 3-0.040; 4-0.045$

图 5、图 6 分别表示本文得到的 $k_{e,ax}/k_g$ 和 Nu 的数据与前人结果的对照. 图 5 中实线 1 与实线 2 分别表示具有广泛代表性的前人研究结果, 引自文献 [9] 和 [10], 其中斜率较小的一条线所采用的传热模型与本文相同, 其纵轴截距即静态项, 可用文献 [9] 中介绍的理论

模型计算. 图 6 中实线代表的关联式引自文献 [9], 离散点是根据作者在 200℃ 以下的不同温度进行热响应实验得到的数据标绘的.

从图 5、图 6 可以看出, 尽管所填充物料的性质有较大差别, 并且催化剂的粒径呈某种分布, 但是本文得到的温度小于 200℃ 的几乎所有结果仍然与图中关联式的预测大致吻合. 填料物性和等体积当量球径分布的影响似乎还没有导致超过参数估计置信区间的变化.

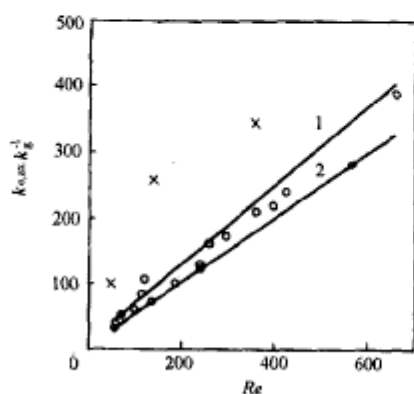


图 5 $k_{e,ax}$ 估计值的比较

Fig. 5 Comparison between values of $k_{e,ax}$ estimated here and others

× ○ 实测值; — 计算值;
 $T_0/^\circ\text{C}$: ○ < 200; × 500;

1— $k_{e,ax}k_g^{-1} = 12 + 0.85PrRe$; 2— $k_{e,ax}k_g^{-1} = 4 + 0.7PrRe$

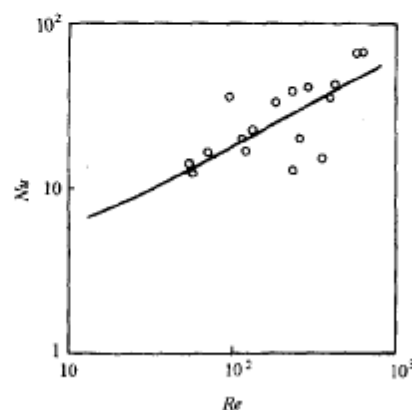


图 6 Nu 估计值的比较

Fig. 6 Comparison between values of Nu estimated here and others

($Nu = 2 + 1.1Pr^{1/3}Re^{0.6}$)

○ 实测值; — 计算值

4.3 温度的影响

对于二氧化硫动态催化氧化反应器的工作温度从略高于室温一直到大约 600℃, 必然会提出的问题之一就是在这么宽广的温度变化范围内, 轴向传热是否仍然遵循同样规律.

图 5 中以 × 表示的几个离散点, 是从床层初温大约为 500℃ 的热动态响应实验数据出发, 利用第 2 节所述的方法得到的. 尽管如 3.4 小节已经说明过的那样, 高温实验结果的精确性相对较差, 但还是可以看出, 在较高的温度水平下, $k_{e,ax}/k_g$ 确实明显高于低温下的同样 Re 数时的数值. 也就是说, 在流向变换周期操作二氧化硫氧化反应器内, 轴向有效导热系数沿轴向的变化是很明显的.

4.4 不同模型轴向导热系数的比较

现有的流向变换周期操作催化反应器的模型, 多半将床层固相设想为一个连续体, 即所谓床层骨架, 这当然不同于本文采用的混合扩散-中心对称模型. 显然有必要澄清, 按这 2 种模型去处理同一套实验数据, 其结果究竟有多大的差别. Матрос 等^[10]曾利用固相连续体模型处理其低温热响应实验结果, 获得了大量床层骨架轴向有效导热系数数据, 连同将文献 [2] 中床层轴向有效导热系数加以换算得到的床层骨架轴向有效导热数据一起做回归处理, 得到相应的关联式, 如图 5 中直线 1 所示, 其斜率为 $0.85Pr$. 图中直线 2 是按文献 [9] 即本文所采用的混合扩散-中心对称模型处理实验数据后得到的, 斜率为 $0.70Pr$, 两者差别并不大.

5 结论

1. 对装填 $\Phi 5 \text{ mm} \times 5 \sim 15 \text{ mm}$ 混合圆柱状钒催化剂的高温固定床轴向导热参数进行了实验测定, 其结果可用于流向变换周期操作的二氧化硫氧化反应器的模拟。

2. 数据表明, 对于温度较高的固定床, 轴向有效导热系数的数值比在低温下的同样 Re 数时的数值大。

3. 在床层平均温度小于 200°C 的较低温度下, 实验床层按混合扩散-中心对称模型计算的轴向有效导热系数和颗粒与流体间的给热系数仍然可以利用文献[9]基于其它填料传热数据得出的下列关联式计算

$$\frac{k_{e,ax}}{k_g} = \frac{k_{e,ax}^0}{k_g} + 0.7PrRe \quad (12)$$

$$Nu = 2.0 + 1.1Pr^{1/3}Re^{0.6} \quad (13)$$

4. 在较宽广的 Re 变化范围内, a_{ax} 和 Nu 的估计值均有较大的置信区间, 按固相连续体模型和修正的混合扩散-中心对称模型估计的轴向有效导热系数的差别, 通常还未超过参数估计的置信区间。因此, 对于粗略的模拟计算, 这两种模型轴向有效导热系数之间的相互换算, 往往是不必要的。

符 号 说 明

a_v ——单位体积床层表面积, m^{-1}

c_p ——比热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$

d_p ——颗粒直径, m

F ——传递函数

h_a ——颗粒与气体间给热系数, $\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$

k ——导热系数, $\text{J}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$

k_e ——床层有效导热系数, $\text{J}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$

k_e^0 ——静态床层有效导热系数, $\text{J}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$

L ——床层长度, m

Nu ——Nusselt 数 ($Nu = h_p d_p / k_g$)

n ——半周期序数

Pr ——Prandtl 数 ($Pr = c_{p,g} \mu / k_g$)

Re ——Reynolds 数 ($Re = d_p u_s \rho_g / \mu$)

R_p ——颗粒半径, m

r ——颗粒径向座标, m

S ——响应信号

T ——温度, K

T_0 ——床层初始温度, K

T' ——归一化温度

t ——时间, s

u ——气体实际流速, m/s

u_s ——气体空床流速, m/s

z ——轴向座标, m

α ——气体热混合扩散系数, m^2/s

δ ——均方根误差

ϵ ——床层空隙率

ζ ——半周期, s

η, θ ——式(8)和式(9)的变量

μ ——气体粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$

ρ ——密度, kg/m^3

τ ——两函数卷积定义中的时间, s

上角标

I、II——分别为截面 I、截面 II

下角标

ax——轴向

g——气体

s——固体

参 考 文 献

- 1 Carberry J J. *AIChE J.*, 1963, 9, 129
- 2 Yagi S, Kunii D, Wakao N. *AIChE J.*, 1960, 6(4), 543
- 3 Kunii D, Smith J M. *AIChE J.*, 1961, 7(1), 29
- 4 Votruba J, Hlavacek V, Marek M. *Chem Eng Sci.*, 1972, 27, 1845~1851
- 5 Gunn D J, Souza J F C D E. *Chem Eng Sci.*, 1974, 29, 1363~1371
- 6 Wakao N. *Chem Eng Sci.*, 1976, 31, 1115~1122
- 7 Shen J, Kaguci S, Wakao N. *Chem Eng Sci.*, 1981, 36, 1283~1286
- 8 Balakrishnan A R, Pei D C T. *Ind Eng Chem Process Des Dev.*, 1979, 18(1), 47~50
- 9 若尾法昭, 影井清一郎. 填充床传热与传质过程. 沈静森, 李有润译. 北京: 化学工业出版社, 1986
- 10 Матрос Ю Ш, Луговский В И, Огарков Б Л, и друг. *Теор Основы Хим Техн.*, 1978, 12(2), 291

**MODELING OF UNSTEADY - STATE
OXIDATION PROCESS OF SO₂ (I)
AXIAL HEAT TRANSFER OF FIXED -
BED PACKED WITH VANADIUM CATALYST**

Wu Huixiong, Zhang Shuzeng, Li Chengyue and Fu Jufu

(Department of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract By applying the technique of pulse thermal input, the axial heat transfer of a fixed - bed packed with vanadium catalyst was investigated under the conditions that the initial temperature ranged from room temperature to about 500℃, and $Re=30\sim660$. It was shown that the correlations for calculating $k_{c,ax}$ and h_p presented by Wakao are still applicable to the cases studied here at an average bed temperature under 200℃ but the values of axial thermal conductivity at about 500℃ are higher than those predicted previously.

Keywords fixed - bed, axial heat transfer, transient response